研究会報告

チューブ状2分子膜のレーザ照射による形状相転移

佐賀医科大学物理
末崎幸生（suezaki@smsnet.saga-med.ac.jp）

最近、1ミクロン程度の直径に絞りこんだ可視光レーザーを水溶液中のコロイド粒子や膜に当てて、膜を変形させたりピンセットのように引きずっていくことができるようになった。原理はマックスウエル応力の溶媒水と膜による違いによってレーザに膜が引き寄せられる現象である [1]。電場中に誘電率の違う物質があれば誘電率の大きい方がエネルギーが下がるので、液体中ではレーザに膜が引き寄せられる。可視光領域では水より油の方がわずかだが屈折率は大きいのである。この方法はレーザーピンセット（Laser tweezers）といわれて、膜のみならず、マイクロマシンのアクチュエータに用いるなど広くその応用が期待されている。膜に対しての変形とは1個の球状ベシクルを2分したり逆に融合させたり、多重ミエリン膜の構造をほぐしてしまうなどという種々のことが試みられている。その一つとして、イスラエルの実験グループは人為的に生成された2分子膜でできたチューブ状の円筒膜（直径は0.5~5ミクロン程度）を作り、この膜に0.3ミクロン程度の直径に絞りこんだ50mW 程度のアルゴンレーザーを当てると、周期的な数珠のようなくびれが発生し、レーザーの出力が大きいとこのくびれは成長して真珠のネックレスのような形態にまでなるという観測結果を報告した [2]。その形状からこの不安定性は Pearling instability と呼ばれている。レーザーを切るとほぼ可逆的に元の円筒状チューブに戻る。このくびれ構造は他の膜系でも観測され、理論的にも解析されている[3, 4]。

イスラエルのグループとそれに続く主としてアメリカとイスラエルを中心にした理論家達は、レーザーが局所的に膜の界面張力を大きくすることがこの Pearling instability における構造変化の要因であると主張している[5~8]。つまりマックスウエルの応力の水と膜での違いによってレーザスポット以外のチューブにも界面張力の変化（増加）が生じるという訳である。一応もっともに聞こえる説明だが、基本的にこの構造転移をダイナミックなものとする彼等の解析にはかなり無理がある。彼等の解析の手本はレーレー不安定性である。レーレー不安定性とは、水道の蛇口から出る細い水流はくびれて、遂には球滴になってしまう現象であり、水の表面張力が主役である。詳細に興味のある読者は文献を参照して戴くとして、彼等の主張の骨子を説明しておく。

その前に膜構造を巨視的に捉えて、力学モデルとして問題にするエネルギー F を

$$F = \frac{k}{2}\int (c_x + c_y - c_0)^2\, dA + \gamma\int dA - p\int dV \qquad (1)$$

のように表わされることが多いがこの系でもこのモデルが用いられる。この式で k, g, p は曲げ弾性定数、界面張力、外に対する膜内の圧力である。c_x、c_y、c_0 は曲面の2つの主曲率と自発曲率と呼ばれるものである。自発曲率は分子自体の取りやすい曲率であり、その曲率から実際の曲率がずれると（1）式で表わされるエネルギー損失があるというものである。分子の厚さしかない膜について、曲げに対する弾性エネルギーを考慮しなければならないような観測事実が存在するのである。 例えば赤血球やそのモデルとなる脂質2分子膜の2分子膜の形は、溶媒やその他の環境条件に敏感に応答してその形が変形することはよく知られている。その詳細な観測の記録は宝谷氏の報告にあるし[3]、この研究会では招待講演としてお話し戴いたので参照されたい。さらに解析的な研究報告は梅田氏と内藤氏によって報告されている。k の値は脂質2分子膜で $5*10^{-20}$ J 程度の大きさであると見積もられている。これはベシクルの形の揺らぎの大きさなどから解析できる。この値は常温の熱エネルギーの10倍程度であるために顕微鏡下での多くの膜の形がある程度なめらかにカーブしていることが納得できる。

そこで先発の理論の概要を説明しておこう[5~8]。先ずチューブの壁は2分子膜であるから自発曲率はゼロであり、観測されているくびれる前のチューブの半径を初期値として、やはり曲げ弾性を入れた（1）式を動的に解析した。そのとき、膜構成分子である脂質は、チューブの先端につながる両端のグロビュールから供給されて面積が変化しうるが、チューブ内の体積は保存されるとい

うかなり不公平な仮定を導入した。こうすると界面張力が大きいときにくびれが生じるというレーレー不安定が出てくる。問題は脂質の供給源を仮定する限り局所的なレーザスポットの界面張力の増加が長いチューブに観測時間中（少なくとも１０秒以上）持続できるメカニズムは存在しないと推測されることである。一時的にレーザ照射のためにチューブの界面張力が増加しても、瞬時に緩和して釣り合いの元の界面張力に達することは簡単な見積もりで示せるし、彼等の一部の者と議論した限りではそれは認めている。彼等は緩和する前に非平衡な動的くびれの伝導現象が起こるという数学的に解析をしてみせるのであるが、局所的な界面張力の増加が長期的にチューブ全体に及ぼすという物理的メカニズムは筆者には納得出来ない。

筆者はそれに対して、先ず溶媒の流れの場の中で人為的に生成した、両端に球状のグロビュールのついたチューブであるから、２分子膜の表裏の分子数に違いのあるいわゆる自発曲率を仮定した方が自然であると理解している。さらにレーザーを当てる前の安定なチューブの存在は、観測されている半径が初期値として与えるべきものではなく、（１）式を解いて導出すべきものだと考えている。筆者はレーザーによるヒーテイング（温度上昇）の効果を考えてみたので、読者の判断を仰ぎたくここに簡単に紹介する。Bear-Ziv 等はレーザーによる局所的な温度上昇は高々 0.5 度であり、サンプルを数度熱しても何も起こらなかったのでヒーテイングの効果はないと結論している[9]。果たしてそうだろうか？一様に熱することとレーザで局所的に熱することとは違うはずである。水の透明度は高く、水に吸収されるレーザーエネルギーは確かに無視できそうである。定量的な膜への吸収係数は今この原稿を書いている時点では見つからないので、Bear-Ziv 等の見積りから逆算して膜で吸収されたと推測されるエネルギーを計算すると、レーザーパワーの10^{-5}程度以下であることが分かり、この程度であれば薄い膜とはいえ、フォーカスしたレーザーから吸収されることは有り得る値と考えられる。この局所的なヒートソースから熱伝導によって放射線状に広がる熱によって、チューブの内部の体積膨張率は平均より大きくなることが示せる。具体的にはチューブ部分の体積膨張率のその平均膨張率との比 R は近似的に

$$R = \frac{4}{3} \ln\left(\frac{r}{r_0}\right) \qquad (2)$$

と表わせる。ここで r_0 はチューブの半径であり、チューブの中央に熱源があり、長さ 2r のチューブを考えている。（２）式の R の値は実験条件では充分１より大きい。膜という仕切りがなければ問題にはならない計算であるが、膜を介して水分子の透過が許されない状況では、チューブ内の体積膨張が外の溶媒水に比べて大きいことになる。もし体積膨張がないとき水の体積弾性によっていくらの圧力増加になるかを見積もってみると、 0.5 Pa 程度となる。この見積もりでは水の体積弾性率と膨張率をそれぞれ 2.2×10^9 Pa, 4×10^{-4} deg^{-1}とし、長いチューブの先端にチューブの体積の１０倍以内程度のグロビュールがついているとし、さらに局所的に吸収されるレーザーパワーを 5×10^{-8} Watt とした。このことは 50 mW のレーザパワーの 0.01 % が吸収されればよいことを示しているが、レーザスポットに形成されるセミマクロなオイルレンズ （直径 0.3 ミクロン、長さ 1 ミクロン程度）を考えると有りえない数値ではないと考えられるが、定量的な評価に耐える吸収のデータはない。報告されている膜系のモル吸光度もレーレー散乱によるとして解析されていて、純粋の吸収による度合は不明である。いずれにしてもここで見積もった圧力は極く微々たるものと感じられるかも知れないが、この現象ではまさに微小な力の釣合いでものごとが決まっているのである。因みに曲げ弾性項を圧力に換算すると、r_0=0.5 m、$k=5\times10^{-20}$ J として k/r_0^3 = 0.4 Pa であるから熱膨張による項は正に同程度に効くのである。

こんな訳で多くのベシクル系などで解析されている（１）式で、圧力項をレーザーによる効果として解析してみる。チューブの軸方向を z として軸対称な変形のみを考えると（１）式は次のように書ける。

$$F = \pi\kappa \int \left(\frac{R_{zz}}{X^3} - \frac{1}{RX} + \frac{1}{R_0}\right)^2 RX\,dz + 2\pi\gamma \int RX\,dz - \pi p \int R^2\,dz \qquad (3)$$

ここで R_z, R_{zz} は半径 R の z についての1次および2次微分であり、R_0 は自発曲率の曲率半径である。従来のベシクルなどの閉鎖系の計算では、膜の表面積と体積保存の条件のために第1項の曲げ弾性項のみの計算がなされてきた。それに対して我々はチューブの単位長さ当たりのエネルギー F/L を最小にする問題として捉えようという訳で、両端のグロビュールを水のリザーバとみなすという点で従来の解析とは異なる。実験条件から一様なチューブが安定であることから、（3）式で一様な半径 R にしてエネルギーの最小の条件を書くと、

$$2pR^3 - \left(\frac{\kappa}{R_0^2} + 2\gamma\right)R^2 + \kappa = 0 \tag{4}$$

となる。（4）式の実根条件から安定なチューブを与える物理的条件が分かる。図に示したように大きい圧力（われわれの場合は大きいレーザーパワーに対応する）では円筒は不安定になる（無限に半径が大きくなる）。次に安定なチューブ領域で求まった半径に（5）式で与えられるような小さい正弦波の摂動を与えてみる。

$$R = r_0 + \eta\cos(kz) \tag{5}$$

この摂動の2次の展開項までを取ると、

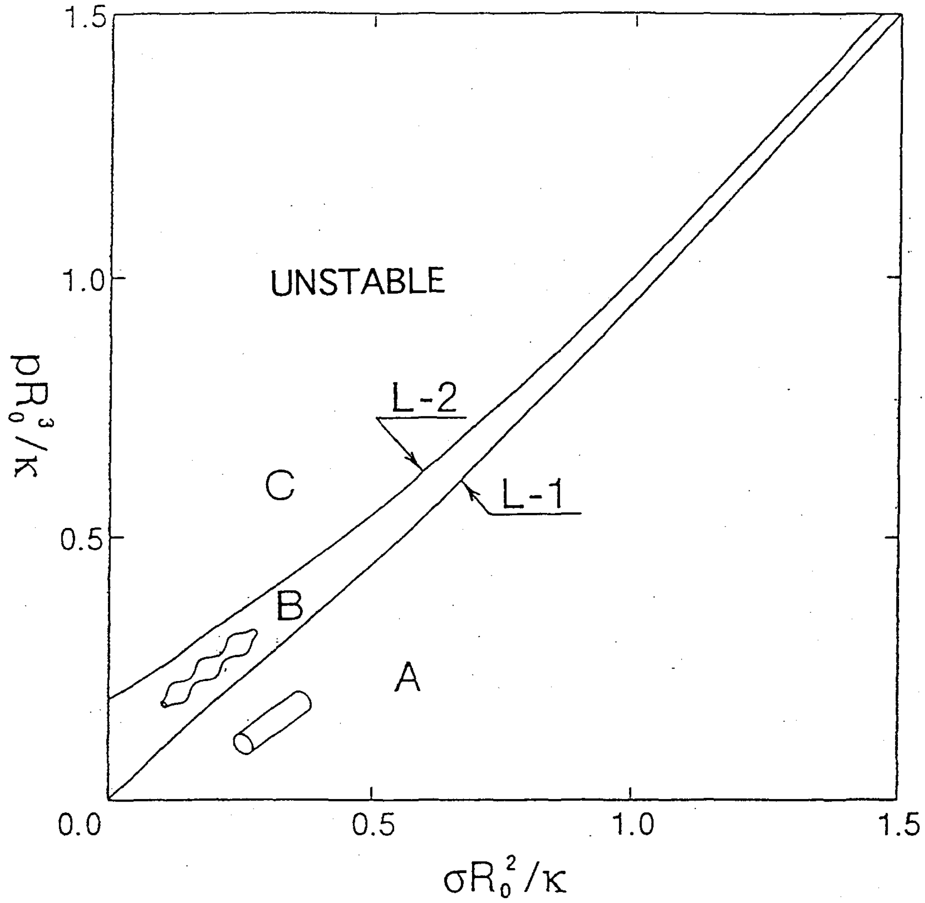
$$F = F_0 + \frac{\pi L\eta^2}{2}\left[\ \kappa R\left(k^2 - a\right)^2 + b\right] \tag{6}$$

$$a = \frac{1}{\kappa R}\left[\kappa\left\{\frac{1}{R_0} + \frac{1}{4}\left(\frac{1}{R} - \frac{R}{R_0^2}\right)\right\} - \frac{\sigma R}{2}\right] \tag{7}$$

$$b = \frac{\kappa}{R^3} - p - \frac{1}{\kappa R}\left[\kappa\left\{\frac{1}{R_0} + \frac{1}{4}\left(\frac{1}{R} - \frac{R}{R_0^2}\right) - \frac{\sigma R}{2}\right\}\right]^2 \tag{8}$$

という結果を得る。$a>0$ で $b<0$ であればチューブは自発的にくびれてエネルギーが下がる。そのときのくびれの波長はおよそ $2pr_0$ であり、水流のレーレー不安定性の場合と同じ結果である。圧力が増したとき波長は長い方にずれて、定性的に観測結果と一致している。数値的に計算した相図の結果を図に示した。観測結果と図の対応は、レーザが圧力を増加させると考えると、一定の界面張力のもとで図の縦方向に進むと解釈しようという訳であり、これは先人達の考えと逆であり、最終的には実験的検証によって決着されるべきであろう。例えば、積極的にレーザ（この場合はアルゴンレーザ）を吸収するバンドを持った基を界面活性剤に仕込んでやれば温度上昇の効果はより顕著に顕われるはずである。さらに圧力を増せば不安定領域に入るが、実際にはグロビュールの水のキャパシテーは有限であり、無限に膨らむのには歯止めがかかるであろう。圧力が大きい場合の非線形な変位については現在数値計算によって解析中であるので、その報告は別の機会にゆずりたい。このチューブ状膜のレーレー不安定性（Pearling instability）の解析結果は、まだこの報告を書いている時点で論文として受理されたている訳ではない。真否の程は将来の研究の進展に、判断が委ねられていることを指摘しておかねばならない。

最後にこの研究を進めるに当たって議論や協力をして戴いた、好村滋行氏、竹生政資氏、一ノ瀬浩幸氏に感謝します。



圧力-界面張力２次元空間でのチューブ状膜の相図
領域 A, B でチューブが安定、領域 B でくびれたチューブが安定
領域 C は不安定

文献

[1] A. Shkin, Science 210, 4474 (1980).
[2] R. Bar-Ziv, E. Moses, Phys. Rev. Lett. 73, 1392 (1994)
[3] 宝谷紘一、日本バイオレオロジー学会誌 5, 182 (1991)
[4] H. J. Deuling, W. Helfrich, Blood Cells 3, 713 (1977)
[5] P. Nelson, T. Powers, U. Seifert, Phys. Rev. Lett. 74, 3384 (1995)
[6] R. Granek and Z. Olami, J. Phys. II France 5 1349 (1995).
[7] R. E. Goldstein, P. Nelson, T. Powers and U. Seifert, J. Phys. 6, 767 (1996).
[8] P. D. Olmsted and F. C. MacKintosh, private communication (1996).
[9] R. Bar-Ziv, R. Menes, E. Moses, S.A. Safran, Phys. Rev. Lett. 75, 3356 (1995)